Ueber einige

Derivate der Diphenylarsinsäure.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Wilhelm Weber

aus Ettlingen, Baden.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1893.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Seiner lieben Mutter

in

Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0237

In der grossen Classe der von Michaelis entdeckten aromatischen Phosphor- und Arsenverbindungen sind bis jetzt verhältnissmässig wenig solche bekannt, die im Benzolkern neben dem Phosphor- bezw. Arsenrest noch andere anorganische Atome oder Radicale substituirt enthalten.

Fast alle bisher dargestellten derartigen Körper sind Nitroverbindungen und die durch Reduction aus denselben erhaltenen Amidoderivate. Dazu kommen noch einige direct auf synthetischem Wege erhaltene Amidoproducte, in welchen der Amidwasserstoff durch Alkyle ersetzt ist. Ausser diesen stickstoffhaltigen Derivaten sind nur noch einige Körper zu erwähnen, die für ein Wasserstoffatom des Benzolrestes — und zwar in der p-Stellung — eine Methoxyl- bezw. Aethoxylgruppe substituirt enthalten.

Zu diesen zuletztgenannten Derivaten gehört das von Michaelis und Weitz[1] dargestellte p-Trianisylarsin $[C_6H_4 . OCH_3]_3 . As$, das durch Erhitzen mit Arsentrichlorid im Druckrohr in p-Anisylarsenchlorür übergeht. Das entsprechende p-Anisylphosphorchlorür wurde von Rabinerson[2] durch Erhitzen von Quecksilberdianisyl und PCl_3 erhalten, während es Katzenstein[3] durch Ein-

[1] Ber. XX. 51.

[2] Inaug.-Diss. Rostock 1891.

[3] Inaug.-Diss. Rostock 1892.

wirkung von PCl_3 auf Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid darstellte, nach welcher Methode derselbe auch das p-Phenetylphosphorchlorür erhalten hatte.

Am besten untersucht und zum Theil nur allein darstellbar sind von den Nitro- und Amidoderivaten die der Phosphin- und Arsinsäuren. Besonders die Nitroverbindungen zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus und sind relativ leicht darzustellen, während sich die Amidokörper leicht verändern und deshalb schwieriger zu untersuchen oder, wie in der Arsensäurereihe, überhaupt nicht zu isoliren sind.

Michaelis und Benzinger[1] erwiesen die Analogie der Phenylphosphinsäure mit der Benzolsulfosäure durch die Darstellung der Nitrophenylphosphinsäure $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ P=O \\ OH \end{cases}$, der ersten anorganisch substituirten aromatischen Phosphorverbindung. Durch Reduction derselben gelangten sie zur Amidophenylphosphinsäure, aus der durch Einwirkung von salpetriger Säure in salpetersaurer Lösung eine Diazosäure erhalten wurde, welche die Constitution $C_6H_3 \begin{cases} N=N.(OH) \\ NO_2 \\ PO.(OH)_2 \end{cases}$ zu besitzen scheint.

Eine zweifach methylirte Amidophenylphosphinsäure erhielten Michaelis und Schenk[2] auf synthetischem Wege. Bei der Einwirkung von PCl_3 auf Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder auf Quecksilberdimethylanilin entsteht Dimethylamidophosphenylchlorür $C_6H_4 \begin{cases} N.(CH_3)_2 \\ P.Cl_2, \end{cases}$ aus dem die Dimethylamidophosphenylige Säure $C_6H_4 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ PHO.OH \end{cases}$ und die Dimethylamidophenylphosphinsäure erhalten wurden. Auf demselben Wege ge-

[1] Ber. VIII., 1311, Annal. 188, 275.
[2] Ber. XXI. 1498, Annal. 260, 1.

langten sie zu einem, dem Triphenylphosphin entsprechenden Hexamethyltriamidotriphenylphosphin $[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3 = P$ und Dimethylamidotriphenylphosphin $C_6H_4 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ P(C_6H_5)_2 \end{cases}$.

Nitro-o- und p-Tolylphosphinsäure wurde von Piper[1], Nitroxylylphosphinsäuren von Weller[2] durch Eindampfen der Phosphinsäuren mit rauchender Salpetersäure dargestellt. Ersterer erhielt auch die entsprechenden Amidotolylphosphinsäuren.

Dinitrodiphenylphosphinsäure stellten Michaelis und Dörken[3] durch Nitriren der Diphenylphosphinsäure mit Salpeterschwefelsäure dar. Die analoge Säure in der Arsenreihe ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Während die Dinitrodiphenylphosphinsäure eine ziemlich beständige Amidosäure liefert, konnte eine Diamidodiphenylarsinsäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Trinitrotriphenylphosphinoxyd $[C_6H_4.NO_2]_3 = P = O$, von Michaelis und v. Soden[4] dargestellt, liefert bei der Reduction ein entsprechendes Triamidotriphenylphosphinoxyd vom Schmelzpunkt 242°, während Trinitrotriphenylarsenoxyd, das Michaelis und Philips[5] durch Nitriren von Triphenylarsenhydroxyd $(C_6H_5)_3.As.(OH)_2$ erhielten, eine weitergehende Reduction zu Triamidotriphenylarsin $(C_6H_4.NH_2)_3 = As$ erleidet.

Zu der von Lösner[6] gewonnenen Nitrophenylarsinsäure $(C_6H_4.NO_2).As \begin{cases} OH \\ = O \\ OH \end{cases}$, die in Wasser ziemlich leicht löslich ist, erhielt ich eine isomere, unlösliche Säure. Dieselbe konnte jedoch in Folge zu geringer Ausbeute nur

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1893.
[2] Ber. XXI., 1494.
[3] Ber. XXI., 1515.
[4] Annal. 229, 324.
[5] Ber. XIX., 1033.
[6] Inaug.-Diss. Rostock 1893.

wenig untersucht werden. Die von Lösner bei den Versuchen zur Constitutionsbestimmung der löslichen Nitrosäure erhaltenen Resultate lassen — jedoch nicht mit Sicherheit — darauf schliessen, dass die Nitrogruppe in ortho-Stellung zum Arsenrest steht. Die entsprechende Amidophenylarsinsäure ist nicht zu erhalten; dagegen sind eine grössere Anzahl anderer Derivate der Nitrophenylarsinsäure dargestellt, so das Dinitroarsenobenzol

$$C_6H_4 . NO_2 . As = As . C_6H_4 . NO_2,$$

das Nitrophenylarsenchlorür, -sesquisulfid und -disulfid und die nitrophenylarsinige Säure. Die Einführung einer zweiten Nitrogruppe in den Phenylrest war weder bei der Nitrophenylarsinsäure, noch bei der Dinitrodiphenylarsinsäure möglich, wie mehrere, im experimentellen Theil beschriebene Versuche zeigten. Piper[1] erreichte dies mit der Darstellung der Dinitromonotolylphosphinsäure $C_6H_2 \begin{cases} CH_3 \\ = (NO_2)_2 \\ PO . (OH)_2 \end{cases}$.

Synthetisch erhalten wurden ferner von Michaelis und Rabinerson[2] das Dimethylamidophenylarsenchlorür (=„salzsaures Dimethylanilinchlorarsin“) $C_6H_4 \begin{cases} N(CH_3)_2 . HCl \\ As = Cl_2 \end{cases}$ aus Dimethylanilin und Arsenchlorür, die ohne Zusatz von Al_2Cl_6 lebhaft auf einander einwirken. Weitere Derivate davon sind das Arsenodimethylanilin

$$C_6H_4 \cdot — As = As . C_6H_4 . N(CH_3)_2$$

und das Dimethylanilinarsenoxyd. Mittelst derselben Reaction wurde auch das Hexamethyltriamidotriphenylarsin gewonnen. Zu erwähnen sind ferner noch die von Litthauer[3] dargestellten Nitrobenzyl- und Dinitrobenzylphosphinsäuren.

---

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1893.

[2] Annal. 270. 143.

[3] Ber. XXII., 2145.

Von allen Derivaten der Phosphor- und Arsensäure, welche entstehen, indem die 3 Hydroxylgruppen nacheinander durch Phenyl ersetzt werden, sind nunmehr die Mononitroverbindungen und von einem grossen Theil die Monoamidoverbindungen bekannt:

	Schmelzpunkt:	Nitrosäuren:	Schmelzpunkt:	Amidosäuren:	Schmelzpunkt:
Phenylphosphinsäure: $C_6H_5.P{=}O{<}^{OH}_{OH}$	158°	$C_6H_4{<}^{NO_2}_{P{=}O(OH)_2}$	132°	$C_6H_4{<}^{NH_2}_{P{=}O(OH)_2}$	zersetzt sich
Diphenylphosphinsäure: $(C_6H_5)_2{=}P{<}^{OH}_{O}$	190°	$(C_6H_4.NO_2)_2{=}P{<}^{OH}_{O}$	268°	$(C_6H_4.NH_2)_2.P{<}^{OH}_{O}$	276°
Triphenylphosphinoxyd: $(C_6H_5)_3{\equiv}P{=}O$	153,5°	$(C_6H_4.NO_2)_3{=}P{=}O$	258°	$(C_6H_4.NH_2)_3{=}P{=}O$	242°
Phenylarsinsäure: $C_6H_5.As{=}O{<}^{OH}_{OH}$	schmilzt nicht	$(C_6H_4.NO_2).As{=}O{<}^{OH}_{OH}$	schmilzt nicht	$C_6H_4.NH_2.As{=}O{<}^{OH}_{OH}$	(?)
Diphenylarsinsäure: $(C_6H_5)_2{=}As{<}^{OH}_{O}$	174°	$(C_6H_4.NO_2)_2{=}As{<}^{OH}_{O}$	256°	$(C_6H_4.NH_2)_2{=}As{<}^{OH}_{O}$	(?)
Triphenylarsinoxyd: $(C_6H_5)_3{=}As{=}O$	189°	$(C_6H_4.NO_2)_3{=}As{=}O$	254°	—	—

Experimenteller Theil.

Das Ausgangsmaterial zu dieser Arbeit, die Mono- und Diphenylarsinsäure, wurden aus den entsprechenden Chlorüren dargestellt durch Ueberführen derselben in das Phenylarsentetrachlorid bezw. Diphenylarsentrichlorid, welche beide mit Wasser sehr leicht die entsprechenden Säuren unter Abspaltung von HCl liefern:[1]

1. $C_6H_5-As=Cl_2+Cl_2=C_6H_5-As\equiv Cl_4$

$$C_6H_5.As.Cl_4+3H_2O=C_6H_5.As(=O)(OH)(OH)+4HCl.$$

2. $(C_6H_5)_2=As.Cl+Cl_2=(C_6H_5)_2=As\equiv Cl_3$

$$(C_6H_5)_2.As.Cl_3+2H_2O=(C_6H_5)_2=As(=O)(OH)+3HCl.$$

Zur Darstellung der beiden Chlorüre ging ich vom Triphenylarsin aus.

Triphenylarsin.

Zur Herstellung desselben wurde das Verfahren von Michaelis und Reese[2] benutzt: 400 g absolut wasserfreien Aethers wurden in einen Rundkolben von 1 l Inhalt mit 80 g fein in Scheiben zerschnittenen Natriums gebracht, — bei Anwendung des Natriums in Drahtform sind nur 60 g erforderlich —, der Kolben durch Wasser gut

[1] Michaelis und La Coste, Ann. 201, 203.

[2] Ber. XV., 2876. Michaelis und Philips, Ber. XIX., 1031.

gekühlt und mit Rückflusskühler verbunden. Dazu wurde ein Gemisch von 101 g Chlorbenzol und 54 g $AsCl_3$ unter Umschütteln gegeben. Die Ausbeute wurde stets am besten, wenn die Reaction bei fortdauernd guter Kühlung und ohne merkliche Entwicklung von Bläschen verlaufen war. Der Fortgang derselben ist deutlich an der Schwärzung und dem allmählichen Zerfall des Natriums zu beobachten.

Nach 6—8 Stunden ist die Reaction beendigt. Man thut jedoch gut, dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbad gelinde zu erwärmen. Man filtrirt, destillirt den Aether ab und erhitzt das zurückbleibende Oel noch einige Zeit auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale, um den Aether vollständig zu vertreiben. Nach dem Erkalten erstarrte das Oel zu einer weichen, krystallinischen Masse. Das Triphenylarsin wurde zu den folgenden Versuchen direct in dieser Form ohne weitere Reindarstellung verarbeitet. Die Ausbeute beträgt 75 g, d. h. 82% der Theorie.

Diphenylarsenchlorür.

Zur Darstellung des Diphenylarsenchlorürs versuchte ich zunächst, die von Michaelis und Reese[1] für das Monophenylarsenchlorür angegebene Methode mit entsprechenden Modificationen zu benutzen. Dieselben hatten bei der Darstellung des Monophenylarsenchlorürs durch Erhitzen von Triphenylarsin und Arsenchlorür im Einschmelzrohr als Nebenproduct in geringen Mengen das Diphenylarsenchlorür aus den hoch siedenden Fractionen isolirt. Ich versuchte nun, durch Verwendung eines geringeren Ueberschusses an $AsCl_3$ und durch kürzer andauerndes Erhitzen auf niedrigere Temperaturen, als dies für das Monochlorür erforderlich ist, die Reaction so zu

[1] Ber. XV., 2876.

gestalten, dass der Hauptsache nach das Dichlorür entstehen sollte, nach der Gleichung:

$$2\,As\cdot(C_6H_5)_3 + AsCl_3 = 3(C_6H_5)_2\cdot AsCl.$$

Eine Reihe von Versuchen ergab folgende Resultate:

I. Im offenen Gefässe am Rückflusskühler wurden
50 g Triphenylarsin (= 2 Moleküle),
37 g $AsCl_3$ (= 1 Molekül)
bei 180° bis nach und nach 220° im Paraffinbad 40 Stunden lang erhitzt. Bei der fractionirten Destillation, die, wie alle folgenden, unter vermindertem Druck und im Kohlensäurestrom ausgeführt wurde, ergaben sich die unveränderten Componenten.

II. 30 g $As(C_6H_5)_3$ [= 2 Moleküle],
70 g $AsCl_3$ [= 8 × 1 Molekül]
wurden im Einschmelzrohr 20 Stunden lang auf 260° erhitzt. Erhalten wurden:

6—8 g vom Siedep. 85—130°: Gemisch von Benzol und $AsCl_3$,
ca. 35 g vom Siedep. 135°: $AsCl_3$,
ca. 43 g vom Siedep. 254°: Monophenylarsenchlorür,
3 g vom Siedep. 280—320°: Gemisch von Mono- und Dichlorür.

Rückstand: Triphenylarsin und braune Zersetzungsproducte.

III. 30 g $As(C_6H_5)_3$ [= 2 Moleküle],
50 g $AsCl_3$ [= 6 × 1 Molekül]
wurden 20 Stunden lang auf 250° erhitzt. Erhalten wurden
10 g Vorlauf bis 130°,
35 g Arsenchlorür,
26 g Monochlorür,
ca. 2—3 g Dichlorür.

Rückstand etwas geringer als bei II.

IV. 50 g $As(C_6H_5)_3$ [= 2 Moleküle],
40 g $AsCl_3$ [= 3 × 1 Molekül]

wurden 20 Stunden lang auf 250° erhitzt. Erhalten wurden:

4 g Vorlauf bis 130°,
20 g Arsenchlorür,
40 g Monochlorür,
ca. 7 g Dichlorür.

Rückstand enthielt ziemlich viel unverändertes Triphenylarsin.

V. 50 g $As(C_6H_5)_3$ [= 2 Moleküle),
25 g $AsCl_3$ [= 1½ Molekül]

wurden 8 Stunden lang auf 230—250° erhitzt. Erhalten wurden:

ca. 2 g Vorlauf,
10 g Arsenchlorür,
ca. 15 g Monochlorür,
10—12 g nahezu reines Dichlorür.

Rückstand enthielt sehr viel unverändertes Triphenylarsin.

Diese Versuche zeigen, dass bei Anwendung eines möglichst geringen Ueberschusses an $AsCl_3$, bei höchstens zehnstündigem Erhitzen auf nicht über 250° die Verhältnisse zur Bildung und zum Bestehen des Diphenylarsenchlorürs am günstigsten sind. Es sind jedoch damit die Uebelstände verknüpft, dass in Folge der geringeren Verdünnung des Triphenylarsins mit Arsenchlorür eine bedeutend grössere Menge desselben durch Zersetzung verloren geht, und dass andererseits ein grosser Theil desselben überhaupt nicht in Reaction tritt. Eine höhere Temperatur als 250° ist deshalb zu vermeiden, weil bei längerer Einwirkung derselben das Dichlorür eine vollkommene Spaltung in Monochlorür und Triphenylarsin erleidet, wie schon Michaelis und La Coste[1] beobachtet haben. Die Spaltung verläuft nach der Gleichung:

$$2\,(C_6H_5)_2 \,.\, As \,.\, Cl = As\,(C_6H_5)_3 + (C_6H_5) \,.\, As \,.\, Cl_2.$$

Es ist dadurch erklärlich, dass ein Versuch, durch Zusammenerhitzen von Triphenylarsin [1 Molekül] und

[1] Ann. 201, 219.

Monophenylarsenchlorür [1 Molekül] direct 2 Moleküle Dichlorür zu erhalten, ohne den gewünschten Erfolg bleiben musste. Immerhin wurden auch hier geringe Mengen Diphenylarsenchlorür gebildet. Es wurden angewandt:

22 g Monochlorür [1 Molekül],
30 g $As(C_6H_5)_3$ [1 Molekül].

Nach 20stündigem Erhitzen auf 240° resultirten:

2 g Vorlauf (Benzol und Arsenchlorür),
12 g Monochlorür,
6 g Gemisch von Mono- und Dichlorür,
ca. 30 g Rückstand.

In dem Destillat vom Siedepunkt 280—330° wurde durch eine Chlorbestimmung festgestellt, dass ein Gemisch von Monochlorür und geringen Mengen von Dichlorür vorliege:

Angewandt wurden zur Chlorbestimmung: 1.902 g Destillat.
Gefunden: 2,1515 Ag Cl.
„ 28,10 % Chlor.
Berechnet auf Monophenylarsenchlorür: 31,84 %.
„ „ Diphenylarsenchlorür: 13,42 %.

Es sei noch bemerkt, dass bei obigen Versuchen die Zersetzung im Einschmelzrohr bedeutend geringer war, wenn der Röhreninhalt nicht zu gering genommen wurde. Ich habe die Röhren stets zu ¾ des Volums angefüllt, ohne dass je eine zerplatzt wäre.

Die geringe Ausbeute an Diphenylarsenchlorür — aus allen bisherigen Versuchen erhielt ich nach wiederholtem Fractioniren ca. 6 g bei 330—333° unter gewöhnlichem Druck siedendes, reines Product — und die wesentlichen Verluste an Triphenylarsin durch Zersetzung beim Erhitzen, machen diese Methode wenig rationell, um so mehr als das von Michaelis und La Coste[1] angegebene Verfahren

[1] Ann. 201, 219 und 207, 195.

zur Darstellung des Diphenylarsenchlorürs aus dem Monochlorür mittelst Quecksilberdiphenyl eine gute Ausbeute an reinem Dichlorür liefert.

Darstellung des Diphenylarsenchlorürs aus Monophenylarsenchlorür und Quecksilberdiphenyl.

1. Das Monophenylarsenchlorür

wurde nach den Angaben von Michaelis und Reese[1], ferner von Lösner[2] dargestellt durch Erhitzen von Triphenylarsin und dem 4—5fachen Ueberschuss von Arsenchlorür in zugeschmolzenen Röhren bei 250°. Ein 30stündiges Erhitzen fand ich jedoch nicht für erforderlich; nach 15—20 Stunden war die Reaction schon ebenso weit verlaufen.

2. Quecksilberdiphenyl.

Bei der Darstellung desselben wandten Otto und Dreher[3] flüssiges Natriumamalgam an, Aronheim[4] erzielte mit 2,7—4%igem Amalgam bessere Ausbeuten (33⅓%). Lösner[2] ging dazu über, 8%iges Amalgam zu verwenden und erhielt dabei ca. 50% Ausbeute auf Brombenzol berechnet. Nach seinen Angaben arbeitete ich ebenfalls, allerdings nur mit der halben absoluten Menge und erhielt eine Gesammtausbeute von 52,8% der Theorie.

200 g Brombenzol wurden mit 250 g Xylol (vom Siedepunkt 140°), 200 g möglichst feinkörnigem Natriumamalgam von 8% — bei grobem Korn ist ein grösserer Ueberschuss zu nehmen — und 20 g Essigäther in einen Rundkolben von solcher Grösse gebracht, dass er zu ¾

[1] Ber. XV, 2876.
[2] Inaug.-Diss. Rostock 1893.
[3] Ann. 154, 93.
[4] Ann. 194, 148.

gefüllt war. Das Gemisch wurde 30 Stunden lang zum Sieden erhitzt in einem Paraffinbad, dessen Temperatur zwischen 150 und 160° gehalten wurde. Das Reactionsproduct wurde mit Benzol verdünnt und heiss auf einem Dampffilter abfiltrirt. der Rückstand so lange mit Benzol ausgekocht, bis eine Probe beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterliess. Die vereinigten Benzollösungen wurden abdestillirt, was sich bei einiger Vorsicht ganz gut auf freier Flamme bewerkstelligen lässt. Nach dem Erkalten wird der erstarrte Rückstand mit Aether durchgeschüttelt, abgesaugt und mit Aether nachgewaschen, um etwa vorhandenes Diphenyl zu entfernen. Das auf diesem Wege erhaltene Product war schon vollkommen weiss und zeigte den Schmelzpunkt 125—126° (uncorr.), den ich auch bei sorgfältig gereinigtem, aus Alkohol krystallisirtem Quecksilberdiphenyl fesstellte, während er bisher stets zu 120° angegeben worden war. Die Mutterlaugen wurden weiter in derselben Weise behandelt.

Bei der zweiten Portion. die ich in denselben Mengenverhältnissen ansetzte, erhitzte ich den Kolben auf einem eisernen Lufttrichter ohne Thermometer zu kräftigem Sieden und erhielt dieselbe Ausbeute.

3. Ueberführung in das Diphenylarsenchlorür.

Ich hielt mich dabei an die Angaben von Michaelis und Link[1]: 230 g Monophenylarsenchlorür wurden im Rundkolben mit aufgesetztem Glasrohr, unter Durchleiten eines langsamen Kohlensäurestromes, im Oelbad zum Sieden erhitzt und dann 50 g Quecksilberdiphenyl auf einmal eingetragen und noch kurze Zeit in kräftigem Sieden erhalten. Nachdem sich das Quecksilberdiphenyl gelöst hatte, färbte sich die Flüssigkeit sehr rasch dunkelbraun; darauf schied sich ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorid ab, das theilweise in den oberen Theil des Gefässes sublimirte.

[1] Ann. 207, 195.

Nach dem Erkalten wurde vom Niederschlag abgegossen und mit trocknem Benzol nachgewaschen. Der Rückstand war zum grössten Theil in Wasser lösliches Quecksilberchlorid; die Bildung von Quecksilberphenylchlorid war jedoch nicht zu vermeiden. Die Reaction war in der Hauptmenge normal verlaufen nach der Gleichung:

$$Hg\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} + \begin{matrix} C_6H_5 . As \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} \\ C_6H_5 . As \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \end{matrix} = HgCl_2 + 2(C_6H_5)_2 . As . Cl.$$

Die Nebenreaction verläuft folgendermassen:

$$\begin{matrix} Hg\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ Hg\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \end{matrix} + C_6H_5 . As\begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} = As(C_6H_5)_3 + 2Hg\begin{cases} C_6H_5 \\ Cl. \end{cases}$$

Aus dem Filtrat wurden das Benzol und das überschüssige Monochlorür im Kohlensäurestrom bis 280° abdestillirt. Der Rückstand, mit dem bei einer zweiten Portion erhaltenen vereinigt, wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge (75 g) den Siedepunkt 330° unter Atmosphärendruck zeigte. Eine Chlorbestimmung davon ergab folgende Zahlen:

0,735 g Chlorür lieferten 0,424 g AgCl.

Berechnet auf Diphenylarsenchlorür:	13,42 %	Chlor.
Gefunden:	14,25 %	

Der Ueberschuss an Chlor ist auf geringe Mengen von Monophenylarsenchlorür zurückzuführen, das beim Destilliren durch die schon oben erwähnte Spaltung des Dichlorürs entstanden war. Im Destillationsrückstand war Triphenylarsin vorhanden, dessen Bildung die Gleichung der Nebenreaction erläutert.

Das auf diese Weise erhaltene Diphenylarsenchlorür wurde direct auf Diphenylarsinsäure verarbeitet.

Hierbei führe ich gleich ein Verfahren an, vollständig reines Diphenylarsenchlorür zu gewinnen, das ich bei einem späteren Versuch als zweckmässig erkannt habe. Bei der Reduction des Diphenylarsenoxyds $[(C_6H_5)2.As]_2.O$ mittelst phosphoriger Säure erhielten Michaelis und Schulte[1] das Phenylkakodyl $(C_6H_5)_2.As=As.(C_6H_5)_2$ (= Tetraphenyldiarsin) vom Schmelzpunkt 135°. Ich erhielt diese Verbindung nun auch beim Erhitzen von Diphenylarsinsäure im Einschmelzrohr mit sehr viel überschüssiger phosphoriger Säure. Die Reaction wurde in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur ausgeführt. Der ganze Röhreninhalt war nach 10stündigem Erhitzen in langen, weissen Nadeln erstarrt. Nur unter Anwendung grösster Vorsicht zur Verhütung des Luftzutritts (Absaugen und Trocknen in einer Kohlensäureatmosphäre) gelang es mir, allerdings nur äusserst wenig, Kakodyl in trocknem Zustand rein zu erhalten, um eine Schmelzpunktbestimmung zu machen. Ich fand denselben bei 132—133°. An freier Luft oxydirt sich das Kakodyl unter schwacher Erwärmung zum grössten Theil sofort zu Diphenylarsinsäureanhydrid. Bei vermindertem Luftzutritt, also etwa im evacuirten Essiccator oder in stark kohlensäurehaltiger Luft findet eine langsame Oxydation zu Diphenylarsenoxyd statt, die dann auch an freier Luft nur sehr langsam weitergeht. Dieses Oxyd lässt sich so leicht aus der Diphenylarsinsäure erhalten. Dasselbe war vollkommen rein und zeigte den Schmelzpunkt 92°.[2] Beim Uebergiessen und gelindem Erwärmen mit conc. Salzsäure geht es leicht in Diphenylarsenchlorür über. Man verdünnt und wäscht mit Wasser die Salzsäure aus, nimmt das Chlorür in Aether auf und erhält nach dem Abdestilliren des Aethers vollkommen reines Chlorür. Da die Diphenylarsinsäure leicht rein zu erhalten ist, so dürfte sich dieser Weg zur Gewinnung

[1] Ber. XV, 1954.
[2] Ann. 201, 230.

reinen Diphenylarsenchlorürs vielleicht mehr empfehlen, als die Trennung der Gemenge von Mono- und Dichlorür und Triphenylarsin durch fractionirte Destillation, deren genaue Durchführung ziemlich schwierig und mit bedeutenden Verlusten durch Zersetzung verknüpft ist.

Diphenylarsinsäure.

Dieselbe wurde direct aus dem Chlorür dargestellt, ohne dass erst das Trichlorid isolirt wurde. Jeweils 20 g Diphenylarsenchlorür werden in einem Kölbchen mit der fünffachen Menge Wasser überschichtet; während ein kräftiger Chlorstrom durchgeleitet wird, erhält man die Temperatur des Wasserbades auf 60—70°. Ist vollkommene Lösung des Oeles eingetreten, dann dampft man die Lösungen auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Chlors und der Salzsäure ein, wobei sich in Folge der Concentration der Salzsäure Diphenylarsenoxychlorid zurückbildet, das mit kaltem Wasser übergossen in eine voluminöse, schneeweisse Krystallmasse von Diphenylarsinsäure aufquillt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich die Säure in langen, spiessigen Krystallen vom Schmelzpunkt 174°.

Bemerkenswerth war bei dieser Darstellung der Säure, dass beim Erwärmen des Reactionsgemisches — während des Chlorirens — bis zum Kochen eine Spaltung in Arsensäure und p-Dichlorbenzol eintrat, welch letzteres am Schmelzpunkt 53° erkannt wurde. Eine Chlorirung der Diphenylarsinsäure auf diesem Wege ist demnach ausgeschlossen.

Schwefelverbindungen des Diphenylarsenrests.

1. Tetraphenylarsenmonosulfid.

$(C_6H_5H)_2=As-S-As=(C_6H_5)_2$.

Diphenylarsenoxyd wurde in so viel Alkohol gelöst, dass die Lösung auch in der Kälte klar blieb. Sogleich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff trat eine starke,

milchige Trübung ein. Nach ½stündigem Einleiten hatte sich die Fällung als hellgelbe, durchsichtige dicke Flüssigkeit am Boden des Kölbchens gesammelt, die nach kurzem Stehen krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt wurde das Sulfid in blendend weissen, seidenglänzenden Nädelchen erhalten, die getrocknet bei 67° zu einer wasserhellen, dünnen Flüssigkeit schmelzen. Löslich ist das Monosulfid in Alkohol, Aether, Eisessig; sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform. Unlöslich ist es sowohl in Alkalien, als auch in einfachen Schwefelalkalien. Mit concentrirter Salzsäure geht es schon in der Kälte in Diphenylarsenchlorür über unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff. Bildung von Schwefelarsen fand bei der Darstellung des Sulfides nicht statt, wie dies von Schulte[1] bei der Darstellung des Monophenylarsensulfides $C_6H_5-As=S$ aus dem entsprechenden Oxyd beobachtet wurde. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,2365 g Substanz lieferten 0,5084 g CO_2 und 0,08325 g H_2O.
2. 0,306 g Substanz lieferten 0,1515 g $BaSO_4$.
3. 0,4125 g Substanz lieferten 0,2003 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 58,78 %	58,63 %	—	—
H = 4,08 %	3,91	—	—
S = 6,53 %.	—	6,80 %	6,67 %.

Der Ueberschuss an Schwefel rührt wohl von geringen Spuren anhängenden freien Schwefels her.

Auch das Diphenylarsenchlorür bildet, in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Monosulfid; jedoch verläuft die Reaction sehr langsam und nur bei gelindem Erwärmen. Nach dem Erkalten fällt das Sulfid aus, während das unveränderte Chlorür in Alkohol gelöst bleibt.

[1] Ber. XV, 1955.

2. Tetraphenylarsendisulfid.

$[(C_6H_5)_2.As]_2.S_2$.

Diese Verbindung ist analog dem von Michaelis und Schulte[1] dargestellten Monophenylarsensesquisulfid $(C_6H_5.As)_2.S_3$. Beide entsprechen dem bis jetzt noch nicht isolirten Arsentetrasulfid As_2S_4, aus dem sie durch Ersetzung eines bezw. zweier Schwefelatome durch je zwei Phenylgruppen sich ableiten. In eine stark ammoniakalische Lösung der Diphenylarsinsäure wurde ca. 2 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Bei starker Concentration schieden sich nach dem Erkalten feine, weisse Nädelchen eines Ammoniaksalzes der Diphenylsulfoarsensäure ab, das vermuthlich die Zusammensetzung hat: $(C_6H_5)_2.AsS.SNH_4$. Dasselbe ist äusserst leicht löslich und konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht isolirt werden. Die ammoniakalische Lösung wurde nun mit Salzsäure übersättigt, was von heftigem Zischen begleitet war. Das Disulfid schied sich, mit Schwefel gemengt, als sehr zähe Schmiere ab, die jedoch bald erstarrte. Die Masse wurde fein zerrieben und mehrmals mit Alkohol ausgekocht, wobei das Sulfid in Lösung ging und die Hauptmenge des Schwefels zurückblieb. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhielt ich das Disulfid in schönen weissen Blättchen, die bei 60° zu einer dickflüssigen Masse zusammensintern. Erst bei 110° wird dieselbe dünnflüssig und wasserhell. Die Bildung des Disulfids verläuft nach folgenden Gleichungen:

1. $(C_6H_5)_2.AsO.ONH_4 + 2H_2S = 2H_2O + (C_6H_5)_2.AsS.SNH_4$.

2. $C_6H_5)_2.AsS.SNH_4 + 2HCl = 2NH_4.Cl + H_2S + S + [(C_6H_5)_2.As]_2.S_2$.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Disulfids sind denen des Monosulfids nahezu gleich; nur ist hier bemerkenswerth

[1] Ber. XV, 1955.

die leichte Löslichkeit in gelbem Schwefelammonium, wobei jedenfalls Ammoniumdiphenylsulfarseniat gebildet wird.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

1. 0,2715 g Substanz lieferten: 0,4486 g CO_2 und 0,0907 g H_2O.

2. 0,2644 g Substanz lieferten 0,2391 g $BaSO_4$.

3. 0,3068 g Substanz lieferten 0,275 g $BaSO_4$.

4. 0,2915 g Substanz lieferten 0,2105 g $MgNH_4.AsO_4 + {}^1/_2 H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C: 55,17 %	55,08	—	—	—
H: 3,83 %	3,71	—	—	—
S: 12,26 %	—	12,42	12,31	—
As: 28,74 %.	—	—	—	28,50.

Ausserdem erhielt ich das Disulfid noch bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte, klare Lösung von Diphenylarsinsäure in Eisessig, wobei sich das Disulfid sofort in Form einer hellgelben, dicken Flüssigkeit absetzt, die beim Reiben mit Alkohol sehr rasch krystallinisch erstarrt und nur wenig Schwefel enthält, so dass es nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde.

Nitrirung der Diphenylarsinsäure.

1. Nitrat der Diphenylarsinsäure.

$(C_6H_5)_2.AsO.ONO_2$.

Bei den Versuchen, die Diphenylarsinsäure zu nitriren, stellte es sich heraus, dass dieselbe starken Säuren gegenüber den Charakter einer Base hat, indem sie ein dem Diphenylarsenoxychlorid analog zusammengesetztes Nitrat bildet. Ich verfuhr nach den Angaben von Michaelis

und Dörken[1] zur Darstellung der Dinitrodiphenylphosphinsäure.

5 g Diphenylarsinsäure wurden in kleinen Portionen unter Umschütteln und guter Kühlung in ein kaltes Gemisch von 10 g rauchender Salpetersäure und 15 g Schwefelsäure eingetragen, worin sie sich sofort auflöst. Nach einiger Zeit wurde die Lösung in dünnem Strahl auf Eis gegossen, wobei das Reactionsproduct als compacte feste Masse vollkommen weiss erhalten wurde; nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und vorsichtigem Trocknen erwies sich der Körper als salpetersäurehaltig, indem er bei höherem Erhitzen rothe Dämpfe von NO_2 abspaltete, ohne wie ein Nitrokörper zu verpuffen. Auch seine Eigenschaft, beim Kochen unter Wasser zu schmelzen, deutete darauf hin, dass keine Nitrosäure vorliegen könne, deren Schmelzpunkt doch vermuthlich weit über 174°, dem Schmelzpunkt der Diphenylarsinsäure, liegen musste. Eine fernere Bestätigung der Annahme eines Nitrates ist die Thatsache, dass dasselbe beim Erwärmen in reinem Wasser unter Abspaltung von Salpetersäure löst, so dass nach dem Erkalten die feinen Nädelchen der Diphenylarsinsäure erhalten werden. Aus verdünnter Salpetersäure (1:1) dagegen lässt es sich unverändert umkrystallisiren. Die hierbei erhaltenen feinen Nädelchen spalten aber schon in der Kälte beim Auswaschen Salpetersäure ab. Analysenrein erhielt ich das Nitrat durch Auflösen des im compacten Zustand ohne Zersetzung auszuwaschenden Products in Eisessig, indem es sich schon in der Kälte ausserordentlich leicht löst. Die nach dem Abdunsten des Eisessigs über Aetzkalk erhaltenen feinen, weissen Nädelchen wurden zwischen Filtrirpapier ausgepresst und zeigten nach völligem Trocknen den Schmelzpunkt 125° (uncorr.) Die Stickstoffbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,225 g Substanz lieferten 7,54 cc Stickstoff.

2. 0,418 g Substanz lieferten 14,71 cc Stickstoff (beide Volumina sind auf 0° und 760 mm Barometer reducirt).

[1] Ber. XXI, 1505.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N: 4,56 %.	4,21 %	4,42 %.

In allen organischen Lösungsmitteln ausser Eisessig ist das Nitrat unlöslich. — In dem Verhalten mit Salpetersäure, ein Nitrat zu bilden, gleicht die Diphenylarsinsäure der Dibenzylarsinsäure $(C_6H_5.CH_2)_2.AsO.OH$, die in noch viel höherem Masse die Eigenschaft hat, mit Mineralsäuren salzartige Verbindungen zu liefern[1].

2. Dinitrodiphenylarsinsäure.

$$C_6H_4<^{NO_2}_{As:O.OH}$$
$$C_6H_4<^{NO_2}.$$

Diese Säure wird in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man eine Lösung von 1 Theil Diphenylarsinsäure — am besten nicht mehr als 5 g — in einem Gemisch von 3 Theilen concentrirter Salpetersäure und 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhitzt und zwar, um die Reaction zu mässigen, in der Weise, dass man das Kölbchen mit der Lösung auf das kalte Wasserbad setzt und langsam zum Sieden erhitzt. Ist dieser Punkt erreicht, dann ist auch die Nitrirung beendigt. Nach dem Erkalten wird das Reactionsgemisch in dünnem Strahl unter Umrühren in die 10fache Menge Wasser eingegossen, wobei sich die Dinitrosäure sofort als gelbes Pulver abscheidet. Da dieselbe in dem verdünnten Säuregemisch etwas löslich ist, verfuhr ich zur möglichst quantitaven Abscheidung der Säure auf folgende Weise: Das von der ausgeschiedenen Nitrosäure abgesaugte Filtrat wurde mit roher Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und bis zur Abscheidung des Natriumsulfats und -nitrats eingedampft, wobei zuletzt, um eine möglichst fein krystallinische Abscheidung dieser Salze zu bekommen, häufig

[1] Michaelis und Paetow, Annal. 233, 90.

umgerührt werden muss. Nach dem Erkalten wurde die Lösung des Natriumsalzes der Nitrosäure von den abgeschiedenen Salzen abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Die Nitrosäure war alsdann nach kurzem Stehen quantitativ abgeschieden. Sowohl dieser zuletzt abgeschiedene Theil, als auch das zuerst ausgefallene gelbe Pulver zeigen denselben Schmelzpunkt, 256° (uncorr.), den ich auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig bestätigt fand. Die Bildung von Isomeren bei der Nitrirung scheint demnach ausgeschlossen zu sein. Die Dinitrodiphenylarsinsäure schmilzt ohne Zersetzung und ohne Wasserabgabe. Bei höherem Erhitzen beginnt sie sich unter Gasentwicklung zu zersetzen und verpufft schliesslich unter Feuerscheinung. Sie ist in reinem Wasser und Alkohol auch beim Kochen nur ganz spurenweise löslich, in Benzol, Chloroform, Aether, Aceton und Schwefelkohlenstoff vollständig unlöslich. In Eisessig löst sie sich in der Kälte schwer, beim Kochen leicht, und krystallisirt bei Anwendung von viel Eisessig und bei langsamer Abkühlung in einem zusammenhängenden Aggregat von kurzen, dicken Prismen von gelblicher Farbe, die dem monoklinen System angehören. Da die Krystalle nur sehr klein und in Folge der Verwachsung nur in schlechter Ausbildung vorhanden waren, musste ich leider auf eine Messung der Winkel und eine genaue Beschreibung der Formen verzichten. Das Krystallsystem konnte ich durch das Verhalten der Krystalle gegen polarisirtes Licht bestimmen. Dieselben sind stark doppelbrechend und zeigen, unter dem Mikroskop bei gekreuzten Nicols betrachtet, schiefe Auslöschung die ich annähernd, als Mittel aus mehreren Messungen, zu 19° 15′ gefunden habe. Beim Umkrystallisiren aus Salpetersäure wird die Dinitrosäure als vollkommen weisses, feinkrystallinisches Pulver erhalten. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

1. 0,231 g lieferten 0,3458 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.
2. 0,247 g lieferten 0,370 g CO_2, 0,06375 g H_2O.

3. 0,209 g lieferten 13,8 cc feuchten Stickstoff bei 16° und 771 mm.

4. 0,1828 g lieferten 0,079 g $Mg_2As_2O_7$.

5. 0,2365 g lieferten 0,1272 g $MgNH_4.AsO_4 + {}^1/_2H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C: 40,91 %	40,83	40,78	—	—	—
H: 2,56 %	2,41	2,86	—	—	—
N: 7,95 %	—	—	7,82	—	—
As: 21,31 %	—	—	—	20,91	21,23
O: 27,27 %	—	—	—	—	—
100,— %					

Salze der Dinitrodiphenylarsinsäure.

Zur Darstellung derselben bereitete ich mir eine genau neutrale Lösung des Natriumsalzes durch Auflösen der Säure in ganz reiner Natronlauge. Die Lösung zeigt folgende Reactionen: Sie giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, mit Kobaltnitrat und Bleiacetat einen schwach gelblichen, mit Eisenchlorid einen hellbraunen, mit Quecksilberchlorid einen schön rothbraunen und mit Kupfersulfat einen blaugrünen Niederschlag. Mit Chlorbarium, Chlorcalcium und Magnesiumsulfat sind auch beim Erwärmen keine Fällungen zu erhalten; die betreffenden Salze der Dinitrosäure sind demnach in Wasser leicht löslich.

Die Alkalisalze

der Dinitrodiphenylarsinsäure sind in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisiren nicht. Beim Eindampfen der Lösungen bleibt eine gelbe, amorphe Kruste zurück. Die Lösung des Ammoniumsalzes hat eine intensiv gelbe Farbe; sie hinterlässt beim Eindampfen Dinitrosäure.

Bariumsalz,

$$(C_6H_4.NO_2)_2.AsO.O\rangle Ba,$$
$$(C_6H_4.NO_2)_2.AsO.O$$

wird erhalten beim Einengen der mit überschüssigem

Chlorbarium versetzten Lösung des Natriumsalzes. Es krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung in schwach gelblichen Schüppchen.

1. 02125 g lieferten 0,055 g $BaSO_4$.
2. 0,312 g lieferten 0,0864 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Ba: 16,33 %.	15,24 %	16,27 %.

Calcium- und Magnesiumsalz

konnten beide nicht krystallisirt erhalten werden, da sie in Wasser sehr leicht löslich sind.

Eisensalz.

Beim Zusammengeben der neutralen Lösung des Natriumsalzes und genau neutralisirtem Eisenchlorid erhält man eine gelblich braune Fällung, die nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen folgenden Eisengehalt ergab:

0,450 g lieferten 0,0615 g Fe_2O_3, d. h. 9,57 % Eisen.

Theoretisch entsprechen den Salzen:

1. $Fe \equiv [O.OAs.(C_6H_4.NO_2)_2]_3 = 5{,}05\ \%\ Fe.$
2. $Fe \begin{cases} [(OH) \\ O.OAs.(C_6H_4.NO_2)_2]_2 \end{cases} = 7{,}23\ \%\ Fe.$
3. $Fe \begin{cases} (OH)_2 \\ [O.OAs(C_6H_4.NO_2)_2] \end{cases} = 12{,}70\ \%\ Fe.$

4. Die Salze 2 und 3, in äquivalenten Mengen verbunden, enthalten:

$$Fe_2 \begin{cases} (OH)_3 \\ [O.OAs.(C_6H_4.NO_2)_2]_3 \end{cases} = 9{,}96\ \%\ Fe.$$

Das erhaltene Eisensalz dürfte demnach der letzten Formel entsprechen.

Kupfersalz.

$(C_6H_4.NO_2)_2.AsO.OCu.OH.$

Durch Versetzen der neutralen Lösung des Natrium-

salzes mit Kupfersulfatlösung als blaugrüner Niederschlag erhalten.

Die Kupferbestimmung ergab:

0,3655 g Salz lieferten 0,0632 g CuO.

Berechnet:	Gefunden:
Cu: 14,62 %.	14,47 %.

Silbersalz,

$C_6H_4.NO_2)_2.As.OAg.$

fällt als weisser Niederschlag bei Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Natriumsalzes. Am Licht färbt es sich rasch violett bis grau.

0,488 g Salz lieferten 0,1505 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag: 23,53 %.	23,21 %.

Phenylhydrazinsalz.

Die Dinitrodiphenylarsinsäure löst sich leicht in überschüssigem Phenylhydrazin. Aus dieser Lösung konnte jedoch keine krystallisirte Verbindung isolirt werden. Dies gelang mir auf folgende Weise: Einige Tropfen Phenylhydrazin wurden in Alkohol gelöst und so viel Nitrosäure zugegeben, bis sich nichts mehr davon auflöste. Von der überschüssigen Nitrosäure wurde abgegossen und der Alkohol im Exsiccator verdunstet. Das Salz krystallisirte nun in langen, warzenförmig gruppirten Nadeln, die jedoch durch ein anhängendes braunes Harz stark verunreinigt waren. Durch Abwaschen mit wenig Aether gelang es mir, dieselben wenigstens hellbraun, aber nicht völlig rein zu erhalten. Letzteres war auch nicht durch Umkrystallisiren zu erreichen. Den Schmelzpunkt stellte ich an einigen ausgesuchten, nur wenig gefärbten Nadeln zu 85° (uncorr.) fest. Bei höherem Erhitzen, schon zwischen 95 und 100°, tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

Tetranitrotetraphenylarsendisulfid.

$[(C_6H_4.NO_2)_2.As]_2.S_2$.

Diese Verbindung wurde, entsprechend dem Tetraphenylarsendisulfid, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte Lösung von Dinitrodiphenylarsinsäure in Eisessig erhalten. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs geht sehr langsam von statten. Nach etwa zweistündigem Einleiten wurde mit Wasser verdünnt zur vollkommenen Abscheidung des Sulfids, das sich in amorphen, gelben Flocken, mit etwas Schwefel gemengt, abschied. Dieselben wurden mit verdünntem Ammoniakwasser digerirt zur Entfernung unveränderter Dinitrosäure und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einer Mischung von gleichen Theilen Chloroform und Alkohol gereinigt. Die hierbei erhaltenen gelben Nädelchen schmelzen bei 141° (uncorr.). Die Schwefelbestimmungen ergaben:

1. 0,1655 g lieferten 0,1143 g $BaSO_4$.
2. 0,3865 g lieferten 0,2598 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S: 9,12 %	9,48 %	9,23 %.

Das Tetranitrotetraphenylarsendisulfid löst sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, leicht in Schwefelkohlenstoff, schwer in Aether, gar nicht in Alkohol. Beim Auflösen in warmem Eisessig wird Schwefelwasserstoff abgespalten.

Die andere zur Darstellung des Tetraphenylarsendisulfids benutzte Methode, Einleiten von H_2S in eine ammoniakalische Lösung der Diphenylarsinsäure, führte, bei der Dinitrosäure angewandt, zu einem, unten näher zu beschreibenden Amidosulfid.

Tetranitrotetraphenyldiarsin.

$(C_6H_4.NO_2)_2=As-As=(C_6H_4.NO_2)_2$.

Analog wie das Phenylkakodyl oder Tetraphenyldiarsin $(C_6H_5)_2=As-As=(C_6H_5)_2$ aus Diphenylarsinsäure

mittelst phosphoriger Säure gewonnen wurde, so erhielt ich durch Reduction der Dinitrodiphenylarsinsäure das Tetranitrotetraphenyldiarsin. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\begin{matrix}(C_6H_4.NO_2)_2.AsO.OH\\(C_6H_4.NO_2)_2.AsO.OH\end{matrix} + 3\,H_3PO_3 =$$
$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4.NO_2)_2.As\\(C_6H_4.NO_2)_2.As\end{matrix}\right| + 3\,H_3PO_4 + H_2O.$$

Erst nach vollkommener Beendigung dieser Reduction beginnt bei weiterer Einwirkung von phosphoriger Säure die Reduction der Nitrogruppen unter Bildung des Tetraamidotetraphenyldiarsins.

Zu einer Lösung der Dinitrodiphenylarsinsäure in Eisessig wird ein nicht zu grosser Ueberschuss ebenfalls in Eisessig gelöster phosphoriger Säure zugegeben. Nach kurzem Kochen beginnt die Abscheidung des Diarsins in flimmernden, krystallinischen Blättchen. Nach etwa fünf Minuten langem Kochen wird vom Ausgeschiedenen abfiltrirt, das Filtrat weiter erhitzt, dasselbe immer nach wenigen Minuten wiederholt, bis keine Abscheidung mehr erfolgt. Das frühzeitige Herausnehmen des ausgeschiedenen Diarsins hat den Zweck, die Reduction der Nitrogruppe zu verhüten. Das so erhaltene Tetranitrotetraphenyldiarsin ist vollkommen rein und schmilzt bei 200° glatt zu einer hellgelben Flüssigkeit, die bei höherem Erhitzen verpufft. Es ist unlöslich in allen versuchten Lösungsmitteln. Seine ausserordentliche Beständigkeit im Gegensatz zu dem leicht oxydirbaren Tetraphenyldiarsin veranlassten mich, den Körper anfangs für das Dinitrodiphenylarsenoxyd: $(C_6H_4.NO_2)_2 = As - O - As = (C_6H_4.NO_2)_2$ zu halten, da auch die Ergebnisse der Analysen, bei der beinahe gleichen procentischen Zusammensetzung beider in Frage kommender Körper, keine genügende Sicherheit für die bestimmte Annahme eines von beiden darbieten.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

1) 0,315 g lieferten 0,5102 g CO_2 und 0,0686 g H_2O,
2) 0,2715 „ „ 0,4045 „ „ „ 0,058 „ „
3) 0,3114 „ „ 0,5123 „ „ „ 0,0732 „ „
4) 0,2105 „ „ 0,3497 „ „ „ 0,457 „ „
5) 0,2076 „ „ 16,2 cc feuchten Stickstoff bei 19° und 754 mm,
6) 0,2289 „ „ 18 cc feuchten Stickstoff bei 20° und 762 mm,
7) 0,1702 „ „ 0,0995 g $MgNH_4.AsO_4 + {}^1/_2 H_2O$.

Theoretisch kommen auf das:

	Diarsin: %	Oxyd: %
C:	45,20	44,04
H:	2,59	2,44
N:	8,94	8,56
As:	23,51	22,94
O:	20,06	22,02.

Gefunden wurden bei:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C:	44,17	44,32	44,87	45,30	——	——	——
H:	2,39	2,37	2,61	2,41	——	——	——
N:	——	——	——	——	8,89	8,97	——
As:	——	——	——	——	——	——	23,07.

Die Hauptgründe, die mich zur Annahme des Diarsins bestimmten, sind 1) die Unlöslichkeit des Körpers in Alkali, selbst in concentrirtem und beim Erwärmen, 2) die Unmöglichkeit aus der später erhaltenen Hydroxylverbindung $(C_6H_4.NO_2)_2.As-OH$ das Oxyd zu erhalten. 3) die directe Addition von Schwefel.

Obschon das Diphenylarsenoxyd in Alkalien nicht löslich ist, so müsste das durch die negativen Nitrogruppen viel mehr acid gewordene Dinitrooxyd dies sein, eine Vermuthung, die von Lösner[1] schon bei den entsprechenden Monophenylarsenverbindungen bestätigt worden war. Der-

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1893.

selbe erhielt das Mononitrophenylarsenoxyd $(C_6H_4.NO_2)$—As=O überhaupt nicht, da durch die Nitrogruppen der Säurerest —As$\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ ausserordentlich beständig ist. Dasselbe fand ich bestätigt für die später erhaltene Dinitrodiphenylarsinige Säure: $(C_6H_4.NO_2)_2.As.OH$, als deren Anhydrid das vermeintliche Oxyd zweifellos mit Alkalien die leicht löslichen Salze dieser Säure bilden müsste. Ferner kommt in Betracht, dass unter geeigneten Verhältnissen 1 bezw. 3 Atome Schwefel an das Diarsin sich addiren unter Bildung der entsprechenden Sulfide, was bei Annahme des Oxyds unmöglich wäre.

Tetranitrotetraphenylarsenmonosulfid.

$$(C_6H_4.NO_2)_2=As-S-As=(C_6H_4.NO_2)_2.$$

Man erhält dieses Sulfid beim Kochen von wenig in Benzol gelöstem Schwefel mit so viel überschüssigem Tetranitrotetraphenyldiarsin, dass auch nach längerem Kochen noch einiges davon ungelöst bleibt. Aus der heiss filtrirten Benzollösung scheiden sich auf Zusatz von Alkohol beim Erkalten kleine gelbe, in Warzen gruppirte Nädelchen des Sulfids aus vom Schmelzpunkt 156°. Die Löslichkeit ist dieselbe, wie die des Tetranitrotetraphenylarsendisulfids; nur ist das Monosulfid in Benzol etwas schwerer löslich.

Die Schwefelbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,4255 g lieferten 0,149 g $BaSo_4$,
2) 0,531 „ „ 0,1872 „ „ „

Berechnet:	Gefunden:
S: 4,78%.	1) 4,81%. 2) 4,84%.

Tetranitrotetraphenylarsentrisulfid.

$$(C_6H_4.NO_2)_2=As\begin{matrix}S\\S\end{matrix}$$
$$(C_6H_4.NO_2)_2=As\diagup S.$$

Wird das Diarsin mit überschüssigem Schwefel in Benzol suspendirt gekocht, dann werden 3 Atome Schwefel addirt. Bei Suspension in Wasser war selbst nach

zweistündigem Kochen noch keine Anlagerung von Schwefel erfolgt. Das Trisulfid entspricht dem Anhydrid der Diphenylarsinsäure und ist demgemäss in Alkalien löslich. Es konnte jedoch nur sehr schwer vom Schwefel getrennt werden, da seine Löslichkeit in Alkalien dafür nicht benutzt werden konnte; beim Ansäuern der alkalischen Lösung tritt nämlich Abspaltung von Schwefelwasserstoff auf. Auch stimmt im Uebrigen seine Löslichkeit mit der des Schwefels sehr nahe überein. Das Trisulfid bildet trocken einen gelben, amorphen Körper, der bei 69° schmilzt und höher erhitzt verpufft. Eine Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2115 g lieferten 0,2105 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S: 13,08 %.	13,67 %.

Dinitrodiphenylarsenchlorür.

$(C_6H_4.NO_2)_2.As.Cl.$

Tetranitrotetraphenyldiarsin wurde in Benzol suspendirt und Chlor eingeleitet, wobei sich das entstehende Dinitrodiphenylarsentrichlorid $(C_6H_4.NO_2)_2 = As \begin{matrix} Cl_2 \\ Cl \end{matrix}$ auflöste. Dieser Körper konnte nicht isolirt werden, da er schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in das Chlorür und freies Chlor zerfällt. Dass er in der Benzollösung wirklich vorhanden war, konnte ich durch die Bildung von Dinitrodiphenylarsinsäure beim Durchschütteln mit Wasser feststellen. Zur Lösung des Trichlorids in Benzol giebt man Diarsin im Ueberschuss zu und filtrirt vom Ungelösten ab. Nach dem Verdunsten des Benzols im evacuirten Exsiccator hinterbleibt das Chlorür in zarten, schwach gelblich gefärbten Nädelchen, die nach dem Abwaschen mit trockenem Petroläther rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 112° (uncorr.) Die Chlorbestimmungen ergaben:

1) 0,2564 g lieferten 0,1122 g AgCl,
2) 0,3122 „ „ 0,1302 „ „

Berechnet:	Gefunden:
Cl: 10,01 %.	1) 10,82 %. 2) 10,31 %.

Die Bildung des Chlorürs findet gemäss der Gleichung statt

$$(C_6H_4.NO_2)_2.As\diagup\!\!\diagdown\begin{matrix}Cl_2\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}(C_6H_4.NO_2)_2.As\\(C_6H_4.NO_2)_2.As\end{matrix} =$$
$$3\,(C_6H_4.NO_2)_2.As.Cl.$$

Das Chlorür löst sich leicht in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Aether. Beim Kochen unter Wasser schmilzt es erst und geht dann allmählich in das Hydroxyd über. In Alkalien löst es sich beim Erwärmen leicht zu den Salzen der dinitrodiphenylarsinigen Säure. Von Ammoniak wird das Chlorür nicht gelöst; dagegen löst sich das einmal gefällte Hydroxyd in Ammoniakwasser auf.

Dinitrodiphenylarsenhydroxyd = Dinitrodiphenylarsinige Säure.

$$(C_6H_4.NO_2)_2 = As-OH.$$

Beim Ansäuern der Lösung des Dinitrodiphenylarsenchlorürs in Alkalien fällt das Hydroxyd als weisse, flockige Masse aus. Es ist in Alkohol löslich und krystallisirt in filzigen Nädelchen, die bei 149° unter Braunfärbung schmelzen, ohne vorher Wasser zu verlieren. Selbst nach dreistündigem Erhitzen auf 110° im Trockenschrank war keine Gewichtsabnahme zu bemerken; bei noch höherem Erhitzen wurden braune Zersetzungsproducte erhalten, ohne dass es gelang, das Anhydrid der Säure, das Dinitrodiphenylarsenoxyd, zu isoliren.

Die Analysen des bei 110° getrockneten Products ergaben folgende Werthe:

1. 0,283 g lieferten: 0,4426 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.

2. 0,317 g lieferten: 23,5 cc feuchten Stickstoff bei 21° und 766 mm.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C: 42,86 %	42,65 %	—
H: 2,68 %	2,51 %	—
N: 8,33 %.	—	8,54 %.

Die Salze der dinitrodiphenylarsigen Säure sind sehr unbeständig. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind jedenfalls in Lösungen zu erhalten; beim Eindampfen derselben resultirten jedoch stets braune Krusten. Das Ammoniaksalz, erhalten durch Auflösen von frisch gefällter Säure in Ammoniakwasser, zerfällt schon beim Erwärmen der Lösung. Mit Silbernitrat bekam ich eine schwarzbraune Fällung, die reducirtes Silber enthielt.

Dinitrodiphenylarsenbromür,

$(C_6H_4.NO_2)_2 = As - Br$,

wird auf analoge Weise, wie das Chlorür erhalten. Es krystallisirt in durchsichtigen, wasserhellen Blättchen vom Schmelzpunkt 93 ° (also niedriger als das Chlorür schmelzend!). Mit Alkalien giebt es ebenfalls Hydroxyd.

0,3165 g lieferten 0,1433 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br . . . . 20,00 %.	19,27 %.

Dinitrodiphenylarsentribromid.

Etwas beständiger, als das Trichlorid, konnte es nach Abdunsten des Lösungsmittels im evacuirten Exsiccator krystallinisch erhalten werden. Es ist jedoch sehr zerfliesslich und zieht begierig Feuchtigkeit an unter Bildung von Dinitrodiphenylarsinsäure. Ich musste deshalb auf eine nähere Untersuchung verzichten.

Der Einfluss der negativen Nitrogruppen äussert sich somit auch in den Eigenschaften der genannten Halogenadditionsproducte. Das Dinitrodiphenylarsenchlorür steht dem Arsentrichlorid bedeutend näher als das Diphenylarsenchlorür.

Dinitrodiphenylarsenjodür.

Seine Darstellung wurde versucht durch Erwärmen der alkoholischen Lösungen von Dinitrochlorür und Jodkalium. Das Gemisch bräunte sich, und nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich dinitrodiphenylarsinige Säure in Flocken aus. Bei dem Versuch, das Jodür auf die analoge Weise wie das Chlorür darzustellen, konnte ich dasselbe nicht krystallinisch erhalten.

Tetra-amidotetraphenyldiarsin.

$$(C_6H_4.NH_2)_2 = As - As = (C_6H_4.NH_2)_2.$$

Bei weiterer Einwirkung von phosphoriger Säure auf Tetranitrotetraphenyldiarsin werden auch die Nitrogruppen reducirt. Man kocht die Lösung der Dinitrodiphenylarsinsäure in Eisessig mit phosphoriger Säure so lange, bis das zunächst ausgeschiedene Tetranitrotetraphenyldiarsin wieder in Lösung gegangen ist, und giesst nach dem Erkalten in Wasser. Dabei scheidet sich die Acetylverbindung des Tetra-amidotetraphenyldiarsins in voluminösen, schwach gelblichen Flocken ab, während der grössere Theil des letzteren als essigsaures Salz gelöst bleibt. Dass nicht alles acetylirt wird, liegt an der, während der Reaction zunehmenden Verdünnung des Eisessigs. Die Reaction verläuft nach den Gleichungen

$$\begin{array}{l} (C_6H_4.NO_2)_2.As \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ (C_6H_4.NO_2)_2.As \end{array} + 12\,H_3PO_3 + 4\,H_2O =$$

$$\begin{array}{l} (C_6H_4.NH_2)_2.As \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ (C_6H_4.NH_2)_2.As \end{array} + 12\,H_3PO_4$$

und

$$\begin{array}{l} (C_6H_4.NH_2)_2.As \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ (C_6H_5.NH_2)_2.As \end{array} + 4\,CH_3.COOH =$$

$$\begin{array}{l} (C_6H_4.NH.CO.CH_3)_2.As \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ (C_6H_4.NH.CO.CH_3)_2.As \end{array} + 4\,H_2O.$$

Zunächst suchte ich aus der essigsauren Lösung das Amidodiarsin zu erhalten. Ich versetzte unter fortdauernder Kühlung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, wobei sich das Amidoarsin in weissen, voluminösen Flocken abschied, die sich aber sehr rasch grau färbten. Krystallinisch konnte es nicht erhalten werden. Bei verschiedenen Versuchen, durch Umkrystallisiren das Diarsin zu reinigen, resultirten stets zersetzte, amorphe Körper. Das Amidodiarsin ist in Alkohol leicht, in Benzol und Aether unlöslich. Der Schmelzpunkt wurde an einer frisch dargestellten, möglichst reinen Probe zu ca. 100° gefunden, d. h. es findet bei diesem Punkt ein Zusammensintern zu einer weichen, braunen Masse statt. Versuche, die leicht löslichen HCl- und H_2SO_4-Salze des Amidodiarsins zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

Acetylverbindung.

Dieselbe ist etwas beständiger als das Amidodiarsin. Sie wurde als amorphes, weisses Pulver erhalten beim Verdünnen ihrer Lösung in Alkohol oder Eisessig mit Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei ca. 162°; ein glattes Schmelzen findet jedoch auch hier nicht statt.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

1. 0,2813 g lieferten 0,582 g CO_2 und 0,1223 g H_2O.

2. 0,235 g lieferten 16,5 cc feuchten Stickstoff bei 21° und 766 mm.

3. 0,1947 g lieferten 14 cc feuchten Stickstoff bei 19° und 760 mm.

Berechnet:	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C: 55,98%	56,42%	—	—
H: 4,66%	4,83%	—	—
N: 8,16%.	—	8,04%.	8,32%.

Tetra-amidotetraphenylarsenmonosulfid.

$(C_6H_4.NH_2)_2=As-S-As=(C_6H_4.NH_2)_2$.

Diese Verbindung wird erhalten: 1. durch Kochen einer sehr verdünnten essigsauren Lösung des Tetra-amidotetra-

phenyldiarsins mit Schwefelblumen, 2. direct aus Dinitrodiphenylarsinsäure, beim Behandeln einer stark ammoniakalischen Lösung derselben mit Schwefelwasserstoff, wobei zugleich Reduction der Nitrogruppen und des Arsenrestes stattfindet (s. o. S. 27). Nach etwa ½stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff, während dessen sich die Lösung dunkelbraun färbt, ist die Reaction beendigt. Die Lösung enthält nun diamidodiphenylsulfarsinsaures Ammonium, gemäss der Gleichung:

$$(C_6H_4.NO_2)_2.AsO.ONH_4 + 8(NH_3)_2.H_2S =$$
$$(C_6H_4.NH_2)_2.AsS.SNH_4 + 6H_2O + 6S + 16NH_3.$$

Die Lösung wird nun unter möglichster Verhütung einer Temperaturerhöhung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das Ammoniaksalz wird dabei unter heftigem Zischen zerlegt in das Tetra-amidotetraphenylarsenmonosulfid, Schwefel und Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_6H_4.NH_2)_2.AsS.SNH_4 + 2HCl =$$
$$(C_6H_4.NH_2)_2.As$$
$$(C_6H_4.NH_2)_2.As \quad S + 2NH_4.Cl + H_2S + S_2.$$

Aus der vom Schwefel abfiltrirten Lösung seines salzsauren Salzes wird das Amidosulfid durch Ammoniak als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser und Trocknen auf Thontellern erhielt ich es als weisses, amorphes Pulver, dass sich unzersetzt aufbewahren lässt. Es schmilzt bei 110°. In Säuren leicht löslich, wird es durch Alkalien unverändert wieder ausgefällt. Die Lösung des HCl-Salzes spaltet beim Kochen Schwefelwasserstoff ab, vermuthlich unter Bildung von Diamidodiphenylarsenchlorür. Die Zersetzung des diamidodiphenylsulfarsinsauren Ammoniums muss deshalb in starker Verdünnung und bei niederer Temperatur vorgenommen werden.

Die Schwefelbestimmungen ergaben:

1. 0,2415 g lieferten 0,1032 g $BaSO_4$.
2. 0,2325 g lieferten 0,10025 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S: 5,82 %	5,87 %	5,92 %.

Die salzsaure Lösung des Amidosulfids versetzte ich mit Platinchlorid, um ein Doppelsalz zu erhalten. Der entstandene schwarze Niederschlag bestand jedoch aus Schwefelplatin und metallischem Platin. Bei einem Versuch, aus dem Sulfid das entsprechende Oxyd durch Entschwefelung mittelst frisch gefällten Quecksilberoxyds zu erhalten, wurde letzteres ebenfalls theilweise reducirt zu metallischem Quecksilber unter gänzlicher Zersetzung des Amidokörpers. Ebenso misslangen die Versuche, eine Benzaldehydverbindung zu erhalten.

Schwefelsaures Tetraamidotetraphenylarsenmonosulfid.

$$S\begin{matrix} As\ (C_6H_4.NH_2)_2.H_2SO_4 \\ As\ (C_6H_4.NH_2)_2.H_2SO_4. \end{matrix}$$

Während das HCl-Salz in Folge seiner Zerfliesslichkeit nicht krystallinisch erhalten werden konnte, gelang dies bei dem schwefelsauren Amidosulfid durch langsames Verdunsten der schwefelsauren Lösung über concentrirter Schwefelsäure. Die schneeweissen, blättrigen Krystalle hatten nach sorgfältigem Trocknen den der Formel entsprechenden Schwefelsäuregehalt:

0,4375 g lieferten 0,2773 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4: 26,27 %.	26,68 %.

Acetylverbindung.

$$(C_6H_4.NH.CO.CH_3)_2 - As - S - As - (C_6H_4.NH.CO.CH_3)_2.$$

Sie bildet sich beim Auflösen des Amidosulfids in Essigsäureanhydrid, wobei unter ziemlicher Wärme-

entwicklung ein Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff abgespalten wird. Auf Zusatz von Wasser fällt der Acetylkörper in weissen Flocken aus. Er ist unlöslich in Wasser, Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht löslich in Alkohol. Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung hinterbleibt die Acetylverbindung als zähe, braune Schmiere, die jedoch leicht beim Reiben unter Wasser in ein weisses amorphes Pulver übergeht. Der Schmelzpunkt ist kein einheitlicher: bei 135° beginnt der Körper unter Braunfärbung zu sintern und schmilzt erst bei 175° unter Zersetzung.

1. 0,2142 g lieferten 0,4219 g CO_2 und 0,0895 g H_2O.
2. 0,483 g lieferten 0,1505 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C: 53,48 %	53,72 %	—
H: 4,46 %	4,64 %	—
S: 4,46 %.	—	4,28.

Diamidodiphenylarsenchlorür.

Das Tetra-amidotetraphenylarsenmonosulfid spaltet schon in der Kälte mit concentrirter Salzsäure Schwefelwasserstoff ab. Ich versuchte auf diese Weise das Diamidodiphenylarsenchlorür gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix}(C_6H_4.NH_2)_2=As-\\(C_6H_4.NH_2)_2=As-\end{matrix}\!\!>S + 2\,HCl =$$
$$2\,(C_6H_4.NH_2)_2=As.Cl + H_2S$$

darzustellen und nach der von Michaelis und Rabinerson[1] für das Dimethylamidophenylarsenchlorür angegebenen Methode abzuscheiden. Ich löste das Amidosulfid in Salzsäure, kochte zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs und setzte nun einen grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure zu. Es schied sich jedoch auch nach längerem Stehen nichts ab. Das salzsaure Salz des Amidochlorürs

[1] Annal. 270, 143.

scheint demnach sehr leicht löslich zu sein. Auch das freie Chlorür konnte ich trotz vorsichtigem Uebersättigen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether nicht isoliren, ebenso wenig wie dies Lösner bei dem Amidophenylarsenchlorür $(C_6H_4.NH_2)—As=Cl_2$ gelungen war. Auch bei den Versuchen, direct aus dem Tetra-amidotetraphenyldiarsin das Chlorür darzustellen, erhielt ich keine fassbare Verbindung.

Von der Acethylverbindung des Amidodiarsins ausgehend, erhielt ich nach dem Abdunsten des Benzols eine braune, zähe Masse, in der zwar Chlor nachzuweisen war, die aber nicht einmal zu einer Analyse genügende Mengen Chlorür enthielt.

Versuche zur Darstellung der Diamidodiphenylarsinsäure.

$$(C_6H_4.NH_2)_2=As\begin{matrix}OH\\O.\end{matrix}$$

Zunächst versuchte ich, durch Reduction der Dinitrodiphenylarsinsäure in Eisessiglösung mittelst Zinn und Salzsäure die Amidosäure zu erhalten. Das Reactionsproduct war indes eine gelbe, amorphe, zinnhaltige Masse, aus welcher weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure das Zinn vollständig zu entfernen war. In Alkalien mit brauner Farbe löslich, fällt sie auf Zusatz von Säuren wieder zinnhaltig aus. Ein einheitlicher Körper konnte jedoch nicht isolirt werden.

Sodann ging ich vom Tetra-amidotetraphenyldiarsin und dessen Monosulfid aus, die ich durch Oxydation in die Diamidodiphenylarsinsäure überzuführen suchte. Als Oxydationsmittel wandte ich zunächst verdünnte Salpetersäure an, deren Wirkung durch das Auftreten rother Dämpfe deutlich zu beobachten war. Der erhaltene Körper erwies sich als Säure; er löste sich mit dunkelbrauner Farbe in Alkali und wurde durch verdünnte

Säuren als schwarzbrauner flockiger Niederschlag gefällt, der beim Trocknen zu einer schwarzen, amorphen Masse zusammenschrumpfte.

Dasselbe beobachtete ich bei der Verwendung von Bromwasser — in starker Verdünnung! — als Oxydationsmittel. Die klare Lösung des salzsauren Amidosulfids wurde mit sehr verdünntem Bromwasser in der Kälte versetzt, wobei, unter sofortigem Verschwinden des Broms, die Abscheidung eines sehr voluminösen, flockigen Niederschlags von gelbbrauner Farbe erfolgte, der sich nach sorgfältigem Auswaschen als bromfrei und als Säure erwies. Ausserdem konnte ich nur noch seine Löslichkeit in Alkali feststellen. Da die bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure sowohl, als mit Bromwasser erhaltenen Producte aller Wahrscheinlichkeit nach die Diamidodiphenylarsinsäure darstellen, so scheint es ausgeschlossen, dass dieselbe in einer zur Identificirung geeigneten Form zu erhalten ist.

Anders wirkt dagegen Bromwasser beim Erwärmen auf die salzsauren Lösungen der beiden Amidokörper; es findet dabei ausser Oxydation des Arsenrestes auch Substitution von Brom im Phenylrest statt, was durch den Einfluss der Amidogruppe bedingt ist.

Tetrabromdiamidodiphenylarsinsäure.

$$\begin{matrix}(C_6H_2.Br_2.NH_2)\\(C_6H_2.Br_2.NH_2)\end{matrix}\!\!>\!As\!-\!\begin{matrix}OH\\O.\end{matrix}$$

Die mit überschüssigem Bromwasser versetzte Lösung des salzsauren Tetra-amidotetraphenylarsenmonosulfids wurde auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Es findet dabei Substitution von zwei Bromatomen im Phenylrest statt. Eine einfach bromirte Säure konnte nicht isolirt werden. Die Tetrabromdiamidodiphenylarsinsäure ist sehr leicht zersetzlich und konnte nur schwer und in geringer Menge analysenrein erhalten werden. Sie löst sich in Alkalien mit brauner Farbe unter theilweiser Zer-

setzung. In Alkohol ist die Säure unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 187°. Zwei Brombestimmungen ergaben die Werthe:

1. 0,1675 g lieferten 0,2087 g Ag Br.
2. 0,2411 g lieferten 0,3001 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Br: 52,63 %	53,21	52,97.

Hexabromdiamidodiphenylarsinsäure.

$$(C_6H.Br_3.NH_2)_2.As\begin{matrix}=O\\OH.\end{matrix}$$

Wird die nicht zu sehr verdünnte Lösung des salzsauren Amidosulfids mit überschüssigem Brom auf freier Flamme gekocht, dann treten 3 Bromatome in den Phenylrest ein. Die sich abscheidende braune Masse ballt sich zusammen und wird nach dem Zerreiben mit Ammoniakwasser extrahirt. Beim Ansäuren der ammoniakalischen Lösung fällt die bromirte Säure nahezu weiss aus und hält sich auch nach dem Trocknen unzersetzt. Ganz rein wurde sie durch nochmaliges Lösen in Alkali, Kochen der Lösung mit Thierkohle und Ausfällen durch verdünnte Salzsäure erhalten. Die Ausbeute ist indes sehr gering. Die Säure schmilzt bei 287°.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,2235 g lieferten 0,325 g Ag Br.
2. 0,1725 g lieferten 0,2515 g Ag Br.
3. 0,480 g lieferten 15 cc feuchten Stickstoff bei 20° und 770 mm.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Br: 62,66 %	61,88	62,03	—
N: 3,66 %.	—	—	3,63.

Löslich ist die Säure in Eisessig; aber nur sehr schwer; in Alkohol ist sie unlöslich.

Bemerkenswerth ist jedenfalls die Zunahme der Beständigkeit dieser Säuren mit dem steigenden Bromgehalt, ferner die Abhängigkeit der Substitution von der Temperatur, die darauf schliessen lässt, dass bei niederer Temperatur auch eine Dibromdiamidodiphenylarsinsäure: $(C_6H_3.Br.NH_2)_2.AsOOH$ entsteht, die aber in ihren Eigenschaften, also auch in der Unbeständigkeit sich der Diamidodiphenylarsinsäure nähert.

Versuche, die Dinitrodiphenylarsinsäure höher zu nitriren.

Nachdem ca. zweistündiges Erhitzen eines Gemisches von 2 g Dinitrosäure, 6 g rauchender Salpetersäure und 8 g concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad unveränderte Dinitrosäure ergeben hatte, wurden sämmtliche folgenden Versuche im Einschmelzrohr unter jedesmaliger Steigerung der Temperatur gemacht. Ausserdem wurde die Menge des Nitrirgemisches vergrössert: 1 Theil Dinitrosäure, 5 Theile HNO_3 und 10 Theile H_2SO_4. Aber selbst beim Erhitzen auf 165—170° während 4 Stunden blieb die Dinitrosäure unverändert. Beim Oeffnen der vollkommen erkalteten Röhren war bedeutender Druck vorhanden. Bei Steigerung der Temperatur auf 180° platzte die Röhre nach ungefähr ½stündigem Erhitzen.

Nitrirung der Monophenylarsinsäure.

Die Monophenylarsinsäure wurde in bekannter Weise mittelst Chlor und Wasser aus Monophenylarsenchlorür dargestellt. Bei dieser Gelegenheit beobachtete ich, dass die Monophenylarsinsäure aus einer concentrirten Lösung von Chlorkalium in tetragonalen Pyramiden mit Basis krystallisirt.

Lösner[1] hatte zur Darstellung der Nitrophenylarsin-

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1893.

säure: $(C_6H_4.NO_2)-As\begin{matrix}OH\\=O\\OH\end{matrix}$ ganz concentrirte Salpetersäure von 100% Gehalt an HNO_3 angewandt. Ich versuchte nun, die Monophenylarsinsäure in der gleichen Weise wie die Diphenylarsinsäure mittelst Salpeterschwefelsäure zu nitriren und erhielt eine nahezu quantitative Ausbeute an Mononitrosäure. Auf 3 g Monophenylarsinsäure wurden angewandt 6 g rauchende Salpetersäure und 9 g concentrirte Schwefelsäure; die Ausbeute an Mononitrosäure betrug 3,4 g, also 90% der theoretischen Menge. Zur möglichst quantitativen Abscheidung hatte ich dasselbe Verfahren wie bei der Dinitrodiphenylarsinsäure angewandt (S. 22, 23). Die Analysen und sämmtliche Reactionen ergaben die volle Uebereinstimmung mit der von Lösner dargestellten Säure.

Bei den nun angestellten Versuchen, die Mononitrophenylarsinsäure höher zu nitriren, machte ich dieselbe Bemerkung wie bei der Dinitrodiphenylarsinsäure. Selbst bei 4stündigem Erhitzen eines Gemisches von 1 Theil Mononitrosäure, 5 Theilen Salpetersäure und 10 Theilen Schwefelsäure auf 160° im Einschmelzrohr konnte ich keine Dinitromonophenylarsinsäure erhalten.

Zu einem interessanten Ergebniss gelangte ich jedoch, als ich statt Mononitrosäure direct Phenylarsinsäure unter den zuletzt angegebenen Verhältnissen nitrirte, nämlich zu der Beobachtung, dass sich neben der Lösner'schen Mononitrosäure eine zweite, isomere Nitrophenylarsinsäure, allerdings nur in sehr geringer Menge, bildet.

Isomere Mononitrophenylarsinsäure.

$$(C_6H_4.NO_2)-As\begin{matrix}OH\\=O\\OH.\end{matrix}$$

Die Bedingungen zur Bildung dieser Säure sind folgende:

1. Verhältniss der Nitrirmischung: 1 Theil Phenylarsinsäure auf 5 Theile concentrirte Salpetersäure und 10 Theile concentrirte Schwefelsäure; 2. Erhitzen im Einschlussrohr nicht unter 150°, am besten 155—165° 2—3 Stunden lang.

Beim Eingiessen des Reactionsgemisches in Wasser erfolgt keine Abscheidung, da auch die isomere Säure in dem verdünntem Nitrirgemisch löslich ist. Ich schied zunächst die beiden Nitrosäuren zusammen ab nach dem auf S. 22 und 23 für die Dinitrodiphenylarsinsäure beschriebenen Verfahren. Da die isomere Säure zum Unterschied von der Lösner'schen Säure in Wasser unlöslich ist, wurde sie durch einfaches Auskochen mit Wasser von letzterer vollständig getrennt. Die hierbei erhaltene Menge der isomeren Säure ist allerdings auch noch sehr gering. Von 2 g Phenylarsinsäure erhielt ich nur 0,06 g derselben. Sie verpufft ohne zu schmelzen. Bei 280° ist sie noch vollkommen beständig. Beim Versetzen der neutralen Lösung ihres Natriumsalzes mit Silbernitrat, fällt das Silbersalz als schwach geblicher, amorpher Niederschlag.

Die Analysen der Nitrosäure ergaben folgende Werthe:

1. 0,232 g lieferten 12 cc feuchten Stickstoff bei 23° und 761 mm.

2. 0,2114 g lieferten 10,9 cc feuchten Stickstoff bei 24° und 767 mm.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N: 5,67 %.	5,84	5,79.

Leider konnte ich weiter keine Analysen machen, noch Salze darstellen, da ich meine sämmtliche Phenylarsinsäure verbraucht hatte zu den Nitrir- und den noch zum Schluss zu erwähnenden

Bromirungsversuchen.

Eine directe Bromirung der Phenylarsinsäure scheint nach den Ergebnissen dieser Versuche unmöglich zu sein. Die letzteren wurden in folgender Weise ausgeführt:

1. Erhitzen einer wässerigen Lösung von 5 g Phenylarsinsäure mit 4 g Brom auf 120° im Einschmelzrohr hatte eine theilweise Spaltung der Phenylarsinsäure in Arsensäure und p-Dibrombenzol zur Folge. Der Rest war unverändert geblieben.

2. Versuch, mit Zusatz von Jod als Bromüberträger und Erhitzen im offenen Gefässe auf dem Wasserbad sollte die Gefahr der Spaltung verringern. Das Ergebniss war unveränderte Phenylarsinsäure.

3. Versuch mit $FeCl_3$ als Bromüberträger. Die wässerige Lösung der Phenylarsinsäure giebt mit Eisenchloridlösung eine gelbe Fällung, die im Ueberschuss von Eisenchlorid löslich ist. Beim Eintragen von Brom in diese Lösung schied sich ein braungelber, flockiger Niederschlag aus, anscheinend ein Additionsproduct, da das Brom durch Ammoniak und durch längeres Kochen mit Wasser vollständig aus demselben zu vertreiben ist. Auch beim Erhitzen dieses Additionsproductes im Einschlussrohr auf 100—110° fand keine Substitution von Brom statt.

4. Bei den Versuchen, Phenylarsinsäure in Eisessiglösung zu bromiren, resultirte ebenfalls keine Bromphenylarsinsäure.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, spreche ich für seine Unterstützung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Desgleichen sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Geinitz für seine Hülfe bei den krystallographischen Messungen bestens zu danken.